

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1979

УДК 541.64:547.458.81:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Усманов Х. Ю.

Установлено влияние структуры растворов производных целлюлозы на структуру и свойства полученных из них продуктов, а также различная степень совместимости на электронно-микроскопическом уровне и взаимосвязь ее с физико-механическими показателями и термодинамическими параметрами.

Исследования концентрированных растворов полимеров имеют большое теоретическое и практическое значение с точки зрения оценки взаимодействия полимер — растворитель, полимер — полимер и изучения процессов структурообразования в растворах. Особенный интерес представляет эта проблема в технологическом плане, так как структура прядильных растворов значительно влияет на весь технологический процесс получения полимерных изделий. Отсюда возникает другая, не менее важная проблема — изменение структуры и свойств концентрированных растворов путем введения различных модифицирующих добавок, прежде всего полимерных, что в свою очередь позволяет существенно улучшить физико-механические характеристики полимерных материалов. Теоретические аспекты этой проблемы тесно связаны с вопросами совместимости полимеров в растворе. Фазовым состоянием подобных систем, особенностями их надмолекулярной структуры.

Большинство работ по изучению растворов полимеров посвящено разбавленным растворам концентрацией менее 1%. В работе Ховарда [1] изучена растворимость ди- и триацетата целлюлозы (ДАЦ и ТАЦ) в зависимости от характера взаимодействия полимер — растворитель. Растворимость ТАЦ определяется протонодонорной активностью растворителя. Большая свернутость клубков в плохом растворителе способствует увеличению числа контактов между макромолекулами и образованию как однородных, так и разнородных ассоциатов [2]. Основной причиной резкого роста вязкости с повышением концентрации Джонстон и др. [3] считают жесткость макромолекул ДАЦ. Из плохого растворителя получаются более структурированные и более прочные пленки, чем из хорошего, так как в пленках частично сохраняется структура, имеющаяся в растворе [4].

Козлов и сотр. [5] изучали влияние меж- и внутримолекулярных связей в ТАЦ на ее структурообразование в растворе. Димов [6] наблюдал глобулярную структуру для гомогенного ТАЦ и фибриллярную для гетерогенного ДАЦ в различных растворителях. Работы Волынского и сотр. [7] посвящены структурообразованию концентрированных растворов ацетатов целлюлозы в двухкомпонентных растворителях. В серии работ Гликмана, Аверьяновой и др. [8] изучены природа и свойства студней и концентрированных растворов ДАЦ и ТАЦ, а также влияние различных факторов на структурообразование в этих растворах. Из обзора литературных данных следует, что для ацетатных растворов наблюдается склонность к структурообразованию, характер которой зависит от типа растворителя и ацетата.

Вышеупомянутые данные были основаны на косвенных методах оценки структуры. Известные до сих пор методы препаратирования в электронной микроскопии не давали возможности работать с растворами концентрацией выше 1—2% [9], и только появление криометодов дало возможность исследовать растворы полимеров более высокой концентрации [10].

Филипп, Цурц и др. [11] наблюдали с помощью метода замораживания — травления сеткоподобные структуры в растворах карбоксиметилцеллюлозы и ксантофе-

ната целлюлозы. Классон и др. [12] изучали растворы оксиэтилцеллюлозы и технической вискозы. Исследования 23%-ных растворов и студней ТАЦ в уксусной кислоте [13] методом сублимационной сушки показали наличие микрофибриллярной структуры в растворе и плотной пространственной сетки в студне.

Нами предприняты исследования растворов производных целлюлозы, прежде всего ДАЦ (53,5% связанный уксусной кислоты) и ТАЦ (61,5% связанный уксусной кислоты), и тех же растворов с различным содержанием второго полимерного компонента, в качестве которого взяты некоторые эластомеры (полиуретан (ПУ) и СК), а также пленок и волокон на основе указанных растворов.

Нами использованы различные физические и физико-химические методы. Кривые изометрического нагревания и термомеханические кривые сняты на приборе Рудакова (ИВС, Ленинград). Кривые охлаждения растворов и растворителей сняты на модифицированном нами приборе, предложенном в работе [14]. Для количественной оценки совместимости компонентов смесей ДАЦ и ТАЦ с СК в случае разбавленных растворов использован метод Кригбаума — Уолла [15]. Среднюю свободную энергию смешения полимеров друг с другом определяли по методике [16]. Для электронно-микроскопических исследований использованы методы реплик, ультратонких срезов и травления в газовом разряде.

Для исследования концентрированных растворов ДАЦ и ТАЦ в различных растворителях нами разработан комплекс криометодов [17], основанных на мгновенной низкотемпературной физической фиксации исходной структуры, из которых нами были использованы следующие: замораживание — травление, замораживание — сублимация и замораживание — замещение. Определены условия применения каждого метода, поведение растворителей и растворов при охлаждении и скорости замораживания по кривым охлаждения (рис. 1). Отсутствие термического эффекта на последних свидетельствовало о сохранении однофазности растворов при переходе в стеклообразное состояние.

Исследования растворов ДАЦ и ТАЦ при помощи криометодов показали, что их структура представляет собой непрерывную полимерную сетку, в ячейках которой находится растворитель. Нити сетки в некоторых случаях как бы «собраны» из округлых частиц или же носят фибриллярный характер в зависимости от типа растворителя.

Так, ДАЦ в ацетоноводной среде (95:5) образует нити из глобулярных частиц (рис. 2). Увеличение концентрации раствора приводит к более плотной сетке с меньшими размерами ячеек. Для ТАЦ в смеси метиленхлорид — этиловый спирт тоже характерна очень плотная сетка, нити которой состоят из менее четко выраженных глобул, тогда как в уксусной кислоте наблюдается сетка фибриллярного характера, особенно четко наблюдаемая в пленках (рис. 3). Следовательно, для концентрированных (прядильных) ацетатных растворов характерна очень плотная сетка, которая, вероятно, смыкается при получении пленок и волокон в монолитную структуру, обусловливающую их низкие физико-механические свойства. Исследования электронно-микроскопическими методами показали следующее: очень гомогенная, без надмолекулярных образований фибриллярного типа структура характерна для ДАЦ- и ТАЦ-волокон и пленок (рис. 4), т. е. их формование идет с сохранением однофазности системы до температуры стеклования ацетата.

Волокна на основе ДАЦ, сформованные мокрым способом, обладают более гетерогенной структурой, но в данном случае способ формования не оказывает такого глубокого влияния на структурные характеристики

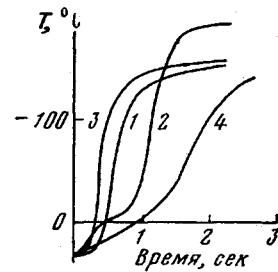


Рис. 1. Кривые охлаждения уксусной кислоты во фреоне (1) и азоте (2), 10%-ного раствора ТАЦ в смеси метиленхлорид — этанол (9:1) в пропане (3) и азоте (4)

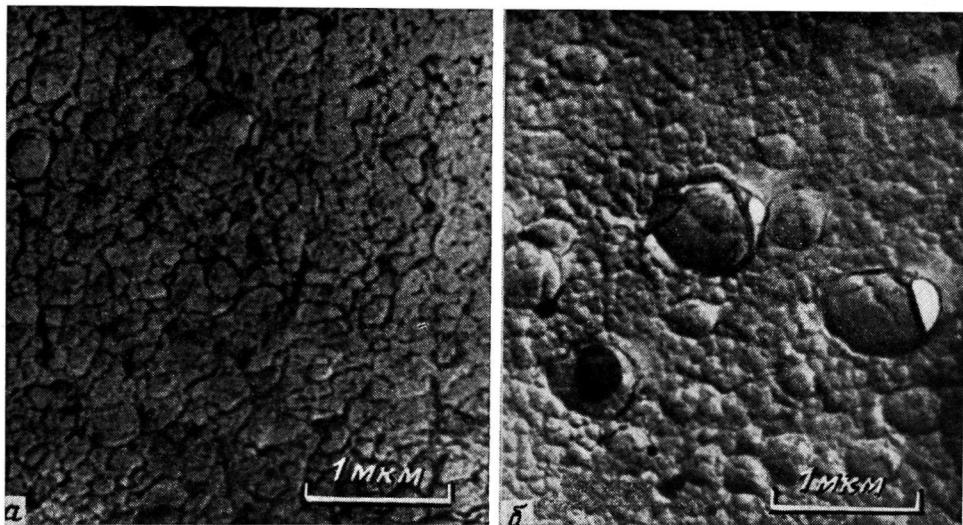


Рис. 2. Структура 15%-ного раствора ДАЦ в ацетоне и воде (95 : 5) (а) и 15%-ного раствора ДАЦ+СК в ацетоне (б)

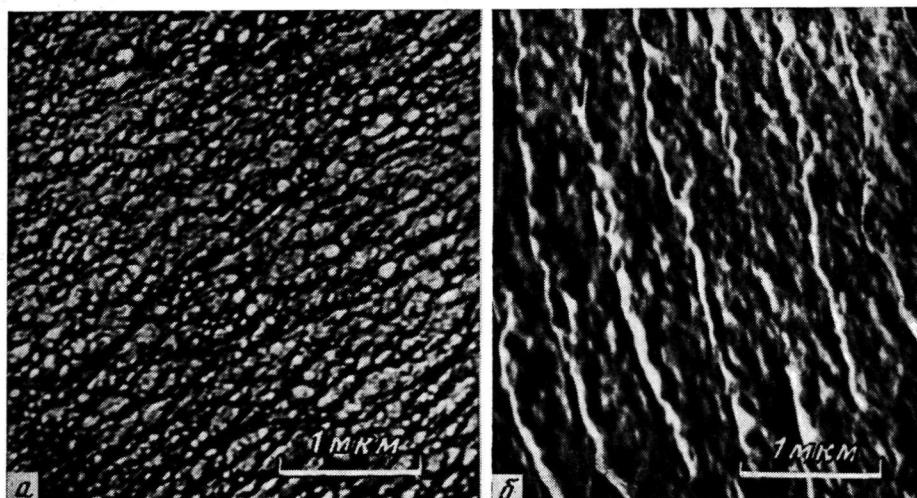


Рис. 3. Структура 13%-ного сиропа ТАЦ в уксусной кислоте и пленки, отлитой из этого сиропа

и свойства полученных волокон, как это можно было бы ожидать. Фибрillация ДАЦ-волокон, полученных мокрым способом, выражена нечетко. Структурные элементы неоднородные и короткие, значительная масса полимера структурно-неорганизованная. Исследования изотропных ДАЦ-волокон, отобранных из осадительной ванны и препарированных таким образом, чтобы сохранить исходную структуру, показали, что они обладают рыхлой структурой, имеющей значительное сходство с глобулярной сеткой, существование которой установлено в прядильных растворах.

Структура ТАЦ-волокон мокрого способа формования существенно зависит от того, из какого растворителя получено волокно. Из уксуснокислых сиропов, осажденных в разбавленную уксусную кислоту, удается получить волокно, где наблюдается иной тип надмолекулярной структуры, а именно микрофибрillярно-слоевой, хотя содержание структурно-неорганизованного полимера еще довольно велико.

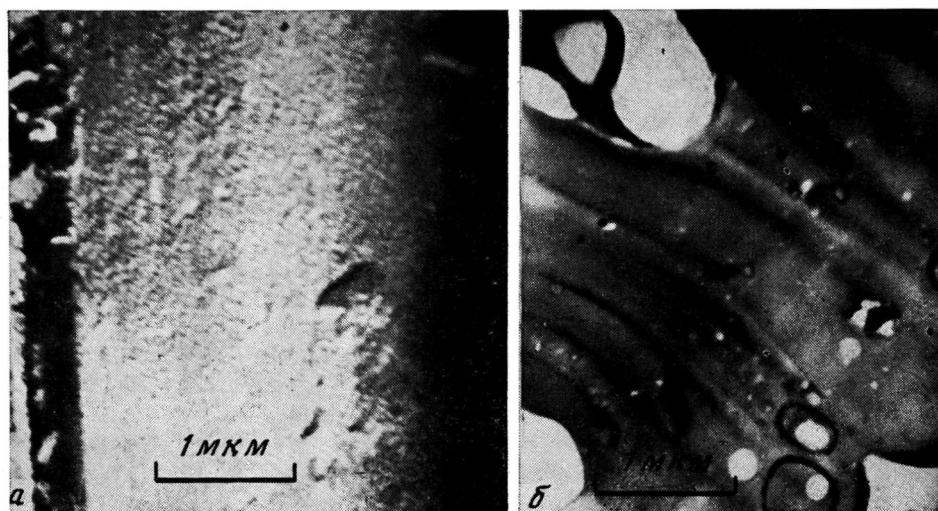


Рис. 4. Поверхность ТАЦ-волокна (а) и ультратонкий срез ДАЦ-волокна (б), сформованных сухим способом

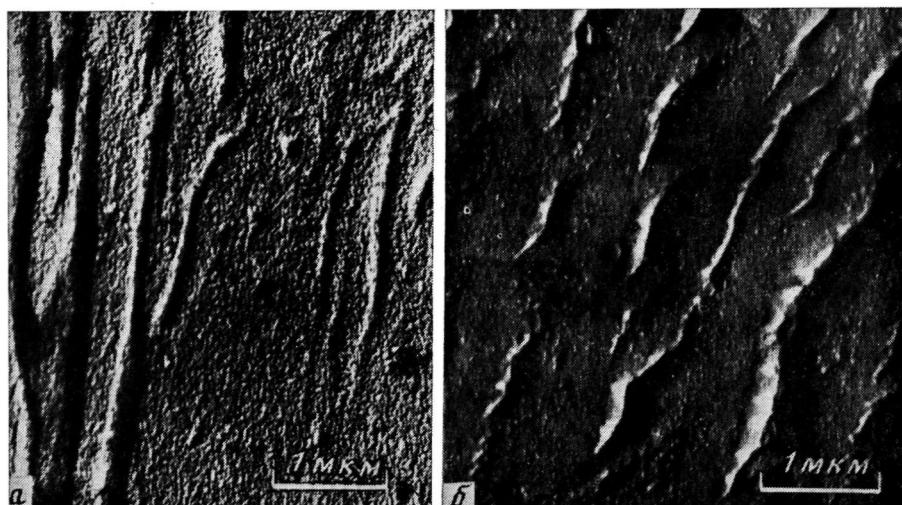


Рис. 5. Структура 12%-ного раствора ТАЦ в смеси метиленхлорид — этанол с добавкой осадителя и пленки, полученной из того же раствора

Следует подчеркнуть, что и в случае ТАЦ-волокон образующаяся при коагуляции сетчатая структура обладает очень высокой подвижностью и быстро уплотняется в отличие от сеток, наблюдающихся в вискозных и ПАН-волокнах.

Таким образом, надмолекулярная структура ацетатных волокон определяется типом «заготовок», имеющихся в прядильных растворах, и высокой лабильностью элементов структуры на ранних стадиях формирования волокон. «Заготовки» глобулярного типа, характерные для прядильных растворов ДАЦ и ТАЦ, обычно используемых при формировании этих волокон сухим способом, способствуют и приводят к созданию гомогенной структуры с соответствующим комплексом очень низких физико-механических показателей.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что процесс формирования надмолекулярной структуры ацетатных волокон не в состоянии обеспечить

создание волокна с микрофибриллярной ориентированной структурой, обладающей высокими прочностными и усталостными свойствами. Концепция о монолитной структуре волокон сухого способа формования развивается в фундаментальных работах С. С. Папкова с сотр. [18]. Однако необходимо еще раз подчеркнуть, что помимо способа формования структура и свойства волокон существенно зависят от типа структурообразования в растворе. Как видно из вышеприведенного, даже мокрое формование может привести к получению волокон с низкими физико-механическими свойствами и монолитной структурой, обусловленной состоянием полимера в растворе.

Проблему повышения физико-механических показателей волокон, по-видимому, можно решить несколькими путями, в частности созданием гетерогенной структуры соответствующими добавками, в том числе осадителями, или получением волокон из смесей полимеров.

Для создания гетерогенной структуры растворов и волокон нами были использованы различные осадители, в том числе и добавки высших спиртов, что вызывает образование округлых частиц и ясно выраженных фибрillлярных элементов в концентрированных растворах ТАЦ перед точкой расслаивания.

Пленка, полученная из такого раствора, обладает гетерогенной структурой и улучшенными физико-механическими свойствами (усталостные свойства повышаются в 3–5 раз) (рис. 5).

Более перспективный путь получения материалов с оптимальными свойствами заключается, по-видимому, в смешении ацетатов с синтетическими полимерами. Однако на этом пути имеются определенные трудности, связанные с вопросами устойчивости системы полимер — полимер. Известен целый ряд исследований, посвященных проблеме совместимости полимеров, которые подтверждают вывод Добри, сделанный более 30 лет тому назад, о том, что совместимость полимеров является скорее исключением, а несовместимость — правилом [19]. С тех пор число обнаруженных совместимых пар полимеров почти не увеличилось.

В исследованиях многокомпонентных полимерных систем как в растворе, так и в твердой фазе наметилось два основных направления. Одно из направлений — качественное описание поведения смесей полимеров по данным структурного анализа — накопило массу информации монографического характера, но оно практически лишено количественных обобщений, являющихся основой другого направления — термодинамики смешения. Однако в рамках термодинамики смешения явно преигнорировали решением вопроса о том, какой надмолекулярной структурой обладают полимерные системы с различной степенью совместимости. Только в последние годы осознана настоятельная необходимость сближения двух указанных тенденций. Сложность состоит в том, что до сих пор, несмотря на обилие экспериментального материала, неясно, как связаны между собой степень термодинамической совместимости полимеров и уровень микрогетерогенности смесей, который, как показано в работе [20], в конечном итоге определяет большинство важнейших эксплуатационных свойств многокомпонентных полимерных систем. Наша работа является попыткой комплексного подхода к решению рассматриваемой проблемы путем применения как термодинамических, так и структурных методов и нахождения их взаимной корреляции, а также корреляции с физико-механическими показателями смесей полимеров.

Известны попытки получения смесей ацетатов целлюлозы с некоторыми синтетическими полимерами для улучшения их свойств [21]. Смеси других высокомолекулярных соединений позволяют получать системы, обладающие заметно улучшенными физико-механическими свойствами и перерабатываемостью [22]. Все это имеет место, несмотря на тот факт, что большинство полимеров термодинамически несовместимо друг с другом.

Таблица 1

Параметры макромолекулярного взаимодействия в растворах метиленхлорида (МХ) и ацетона

Соотношение полимеров	Параметр	ДАЦ+СК(Н) *+ +ацетон		ТАЦ+СК(В) *+МХ	ТАЦ+СК(Н) *+МХ
		25°	35°	30°	30°
1 : 0	b_{ij}^x	0,35	0,29	0,01	0,52
	b_{ij}^0	0,35	0,29	0,01	0,52
	Δb_{ij}	0,00	0,00	0,00	0,00
0,95 : 0,05	b_{ij}^x	-0,66	0,06	-11,76	9,27
	b_{ij}^0	0,34	0,27	1,00	0,51
	Δb_{ij}	-4,00	-0,21	-12,76	8,76
0,90 : 0,10	b_{ij}^x	3,36	4,49	3,92	2,91
	b_{ij}^0	0,34	0,28	0,93	0,50
	Δb_{ij}	3,02	4,21	2,99	2,41
0,80 : 0,20	b_{ij}^x	0,90	1,28	1,65	3,11
	b_{ij}^0	0,33	0,25	0,98	0,92
	Δb_{ij}	0,57	1,03	0,67	2,19
0,60 : 0,40	b_{ij}^x	0,65	0,78	1,63	1,12
	b_{ij}^0	0,32	0,21	0,99	0,44
	Δb_{ij}	0,33	0,57	0,64	0,68
0,40 : 0,60	b_{ij}^x	0,33	0,16	—	—
	b_{ij}^0	0,29	0,20	—	—
	Δb_{ij}	0,04	-0,04	—	—
0,20 : 0,80	b_{ij}^x	0,11	-0,13	—	—
	b_{ij}^0	0,27	0,22	—	—
	Δb_{ij}	-0,16	-0,35	—	—
0 : 1	b_{ij}^x	0,32	0,33	1,60	0,53
	b_{ij}^0	0,32	0,33	1,60	0,53
	Δb_{ij}	0,00	0,00	0,00	0,00

* В — высокомолекулярный, Н — низкомолекулярный.

Согласно Тагер, отрицательный знак Δg_x — есть показатель термодинамической устойчивости смеси полимеров. В двухфазных метастабильных системах термодинамическая устойчивость достигается за счет эмульгирующего действия так называемого переходного слоя [17]. Переходные слои, возникающие на границе соприкосновения двух фаз за счет сегментальной растворимости, должны быть различны для одной и той же смеси полимеров, полученной из различных растворителей. Такие факты в последнее время обнаружены в результате наших исследований для некоторых полимерных пар [23].

В табл. 1 приведены параметры макромолекулярного взаимодействия смесей полимеров в ацетоне и метиленхлориде. Положительные значения этого параметра свидетельствуют о явлении притягательных взаимодействий, отрицательные — об отталкивании. Для разбавленных растворов смесей ТАЦ + СК наблюдаются достаточно большие положительные значения параметра взаимодействия для низкомолекулярного СК и малые (даже отрицательные) — для высокомолекулярного. С увеличением содержания второго компонента параметры взаимодействия ТАЦ + СК имеют положительное значение независимо от молекулярной массы СК, что свидетельствует о возможности взаимопроникновения макромолекулярных клубков различной природы.

Для системы ДАЦ + СК наблюдается более сложная зависимость. При малом содержании второго компонента в зависимости от природы СК па-

параметр взаимодействия положителен, однако увеличение содержания второго компонента свыше 20% приводит к уменьшению этого параметра и к отрицательным значениям, что указывает на наличие отталкивающих сил.

На основе данных по сорбции паров растворителей были рассчитаны величины средней свободной энергии смешения Δg_x для ацетатов и их смесей с СК. На рис. 6 представлены полученные нами зависимости

$\Delta g_x = f(\omega_2)$ для смесей ДАЦ + СК, приготовленных из растворов в ацетоне и смесей ТАЦ + СК, полученных из растворов в метиленхлориде.

Величины Δg_x для смесей ДАЦ + СК положительны во всем интервале состава и достигают сравнительно высоких величин ($\sim 8.0 \text{ дж/г}$).

Совершенно другие данные характеризуют смеси на основе ТАЦ, имеющие в некоторых случаях характерный S-образный вид зависимостей $\Delta g_x = f(\omega_2)$, присущих метастабильным системам.

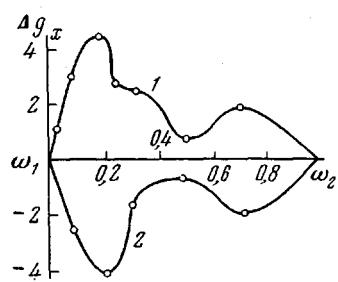


Рис. 6. Кривые зависимости $\Delta g_x = f(\omega_2)$ для смеси ДАЦ+СК (1) и ТАЦ+СК (2)

ной структуры проводили сравнительные исследования исходных растворов, пленок и волокон, полученных из этих растворов.

Введение эластомера в растворы ДАЦ и ТАЦ вызывает появление округлых микрообластей, равномерно распределенных в сетке матричного полимера (рис. 2).

Увеличение концентрации эластомера (>20%) вызывает расслаивание раствора ДАЦ, тогда как растворы из смеси СК с ТАЦ в метиленхлориде стабильны во всем интервале, и размеры округлых частиц не увеличиваются даже при введении 40% второго полимера.

Рассмотрим теперь структуру пленок, полученных из тех же растворов. Для сравнения на рис. 7 приведена поверхность ТАЦ-пленки с несовместимым полимером, введение которого в количестве <2% вызывает расслаивание раствора и появление крупных областей размерами более 1 мкм.

На поверхности модифицированной ДАЦ-пленки наблюдаются окружлые частицы второго компонента в виде отдельной фазы: увеличение концентрации СК вызывает появление большего числа включений размерами более 0,3 мкм.

Поверхность модифицированной ТАЦ-пленки выглядит гомогенной, так же как и исходной. Однако это — кажущаяся гомогенность, так как при ее травлении выявляются такие же, как и в растворе, окружлые макрообласти (частицы добавки) (рис. 8). Размеры этих частиц зависят от способа приготовления раствора. При получении раствора по способу механического смешения сухих полимеров с последующим растворением наблюдаются более крупные (>0,3 мкм) и неоднородные частицы, чем при смешении двух растворов индивидуальных компонентов (~0,05–0,1 мкм).

Математическая обработка полученных результатов методом точечного анализа показала, что объемный состав смеси ДАЦ + СК сохраняется при переходе раствор — пленка.

Для смесей на основе ТАЦ + СК наблюдается гомогенное распределение добавки, тогда как для образцов ДАЦ + СК введенный полимер находится полностью в виде отдельной фазы и вызывает расслаивание при увеличении содержания второго полимера >20%.

Надо особо отметить, что для системы ТАЦ+СК все-таки наблюдается некоторая гетерогенность в растворе, в пленках и волокнах, выявляемая специальными методами травления, т. е., очевидно, смесь может иметь

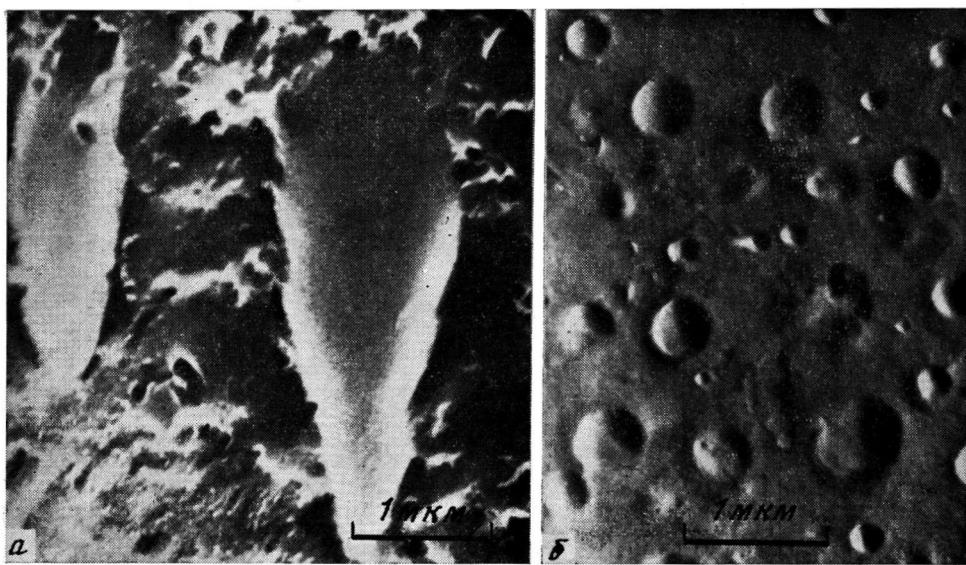


Рис. 7. Структура поверхности пленки ТАЦ+ПУ (а) и ДАЦ+СК (б)

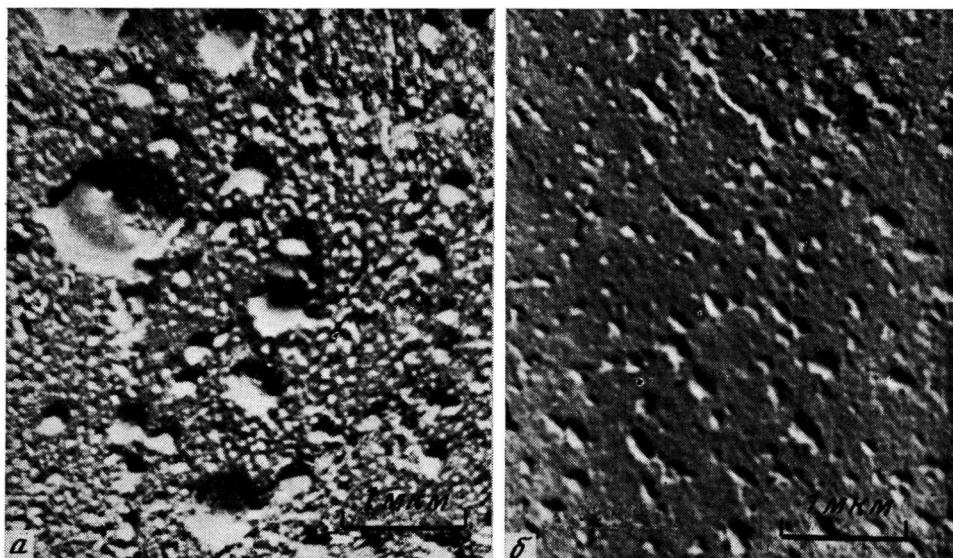


Рис. 8. Структура поверхности пленки ТАЦ+40% СК из раствора, полученного сухим смешением (а) и смешением двух растворов (б)

термодинамическую устойчивость и в то же время определенную гетерогенность на электронно-микроскопическом уровне.

Были получены кривые изометрического нагревания и термомеханические кривые соответствующих смесей и гомополимеров.

Исходная ТАЦ-пленка имеет характерную кривую изометрического нагревания с двумя максимумами (рис. 9).

Минимум внутренних напряжений приходится на 170°. При добавлении 40% эластомера, когда значительно улучшаются усталостные свойства пленок, происходит резкое смещение первого максимума в области низких температур с одновременным понижением его величины. Минимум на-

пряжений смещается до температуры 110°, и второй максимум проявляется также при более низкой температуре. По форме кривые, полученные для модифицированного образца, похожи на кривые для исходного ТАЦ,

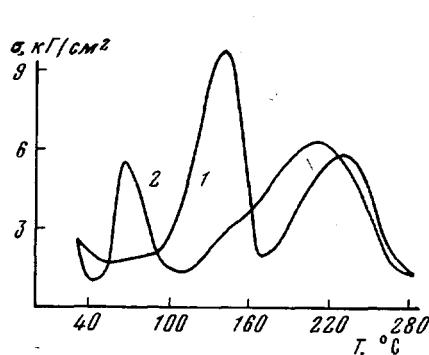


Рис. 9. Кривые изометрического нагревания пленок ТАЦ (1) и ТАЦ+СК (2)

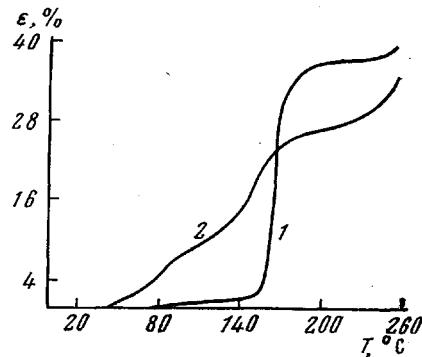


Рис. 10. Термомеханические кривые пленок ТАЦ (1) и ТАЦ+СК (2)

но значительно смещенные влево по оси абсцисс с более равномерным распределением напряжений между первым и вторым максимумами.

Термомеханическая кривая для исходной ТАЦ-пленки представляет собой кривую, характерную для аморфного полимера, с четко выраженным переходом в высокоэластичное и вязкотекучее состояние (рис. 10).

Для модифицированной ТАЦ-пленки термомеханическая кривая имеет размытые температурные границы перехода. Если температура течения

Таблица 2
Взаимосвязь структуры, способа модификации, термомеханических свойств и физико-механических показателей для ДАЦ и ТАЦ

Первый компонент	Способ модификации	Количество введенного второго компонента, %	Расчетное количество второго компонента, %	Δg_x	Δb_{ij}	Структура	Изменение физ.-мех. показателей
ДАЦ из смеси МХ – этанол и ДАЦ из ацетоно-водного раствора	–	–	–	–	–	Гомогенная	–
ТАЦ из смеси МХ – этанол	ПУ	2	–	–	–	Крупные области ($>1 \text{ мкм}$)	Ухудшение
ДАЦ из ацетоно-водного раствора	СК	20	20	>0	>0 до 20% <0 (после 20%)	Мелкие округлые частицы 0,05–0,3 мкм	Сохранение
ТАЦ из смеси МХ – этанол	Гептиловый спирт	–	–	–	–	Фибрillлярная	Улучшение в 3 раза
То же	СК	40	17	<0	>0	Гомогенная (мелкие округлые частицы 0,05–0,1 мкм при травлении)	Улучшение в 10 раз

осталась неизменной, то температура стеклования заметно уменьшается. Кроме того, меньшими стали величины деформации, при которых пленка переходит в высокоэластичное состояние. Можно предполагать, что при добавлении второго полимера в пленках произошли изменения структуры на тех уровнях структурной организации, которые чувствительны к воздействию довольно низких температур и влияют на способность образца к упругим деформациям.

Итак, наблюдается определенная взаимосвязь структуры, термодинамических и физико-механических показателей, что хорошо видно из табл. 2.

Если второй компонент, например ПУ, несовместим с ацетатом, то наблюдаются крупные области ($>1 \text{ мкм}$), расслаивание раствора при небольшом содержании добавки и ухудшение физико-механических показателей. Степень совместимости одного и того же полимера зависит от природы целлюлозного компонента и растворителя.

В ацетоново-водный раствор ДАЦ можно ввести 20% СК без расслаивания ($\Delta b_{ij} > 0$), но при этом вся добавка СК остается в виде отдельной фазы ($\Delta g_x > 0$), что приводит к сохранению физико-механических показателей.

Для системы ТАЦ и СК ($\Delta g_x < 0$ и $\Delta b_{ij} > 0$) молекулярно совмещается 23 из 40% СК, т. е. система термодинамически устойчива с очень высокой степенью совместимости на электронно-микроскопическом уровне, что дает увеличение физико-механических показателей в десятки раз.

Гетерогенность в виде анизодиаметрических структурных элементов (введение осадителя) дает увеличение физико-механических характеристик в 3 раза. Таким образом, термодинамические параметры Δg_x , Δb_{ij} позволяют предсказать поведение растворов смесей полимеров; исследования надмолекулярной структуры растворов, а также пленок и волокон из них дают возможность установить взаимосвязь ее с физико-механическими показателями.

Научно-исследовательский институт химии
и технологии хлопковой целлюлозы

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Howard, R. S. Parikh, J. Polymer Sci., C 30, 17, 1970.
2. А. А. Таегер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Беркович, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., A10, 2044, 1968.
3. J. H. Kirk, S. Sourirajan, J. Appl. Polymer Sci., 18, 2327, 1974.
4. А. С. Крохина, В. Н. Кулешов, А. Р. Люсова, В. А. Глаголев, Высокомолек. соед., A18, 663, 1976.
5. K. Dimov, W. Laleva, P. Koslov, Cellulose Chem. Technol., 2, 465, 1968.
6. K. Dimov, W. Sarmadjewa, Z. Nikolowa, Papier, 27, 1, 1973.
7. М. А. Садыков, Г. В. Ассонова, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, А. А. Трапезников, Высокомолек. соед., A17, 1894, 1975.
8. Процессы структурообразования в растворах и гелях полимеров, Изд-во Саратовского ун-та, 1971; Исследование природы и свойств растворов и гелей полимеров, Изд-во Саратовского ун-та, 1968.
9. M. J. Richardson, J. Polymer Sci., C 3, 21, 1963.
10. H. Moor, Z. Zellforsch. Mikroskop. Anal., 62, 546, 1964.
11. B. Philipp, H. J. Purz, Cellulose Chem. Technol., 11, 269, 1977.
12. S. Claesson, M. Boman, K. Gellerstedt, Makromolek. Chem., 92, 51, 1966.
13. Т. Е. Заспинок, П. П. Жегалова, Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., A11, 2168, 1969.
14. И. И. Чемерис и др. Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по криометодам, Пущино, 1977, стр. 107.
15. W. R. Krigbaum, F. T. Wall, J. Polymer Sci., 5, 505, 1950.
16. А. А. Таегер, Высокомолек. соед., A19, 1959, 1977.
17. Н. Д. Бурханова, С. М. Югай, Г. В. Никонович, Х. У. Усманов, Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума по криометодам, Пущино, 1977, стр. 58.
18. С. П. Папков, Теория формирования химических волокон, под ред. А. Т. Серкова, «Химия», 1975.
19. A. Dobry, F. Boyer-Kavenoki, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.

20. *B. E. Гуль, В. Н. Кулезнев*, Структура и механические свойства полимеров, «Химия», 1972.
 21. *Н. В. Михайлов, В. Н. Смирнова, П. Д. Нессонова*, Химич. волокна, 1970, № 4, 2.
 22. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Гольда, «Химия», 1974.
 23. *Б. А. Голендер, М. Н. Хасанханова, С. А. Ташмухамедов*, Узб. химич. ж., 1977, № 6, 15.
-

INVESTIGATIONS OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF CELLULOSE DERIVATIVES

Usmanov Kh. U.

'Summary

The effect of the structure of cellulose derivatives solutions on the structure and properties of the products obtained from theirs has been found. So the different degree of compatibility on the electronic-microscope level and its correlation with physico-mechanical indexes and thermodynamical parameters have been investigated.
